

УДК 542.958.1+541.515

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ СТАДИЯ  
В РЕАКЦИИ НИТРОВАНИЯ

Морковник А. С.

Рассмотрен механизм нитрования ароматических соединений, при котором начальной стадией реакции является окисление ароматического субстрата до катион-радикала. Проанализированы некоторые предпосылки общего характера, делающие такой механизм возможным, а также имеющиеся экспериментальные доказательства его реализации.

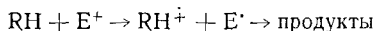
Библиография — 219 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	254
II. Образование катион-радикалов ароматических соединений в условиях нитрования и их превращение в нитросоединения	255
III. Нитрование ароматических соединений катионом нитрония	261
IV. Каталитическое нитрование	264
V. Смена направления реакции при изменении соотношения реагентов	270
VI. Нитрование ароматических соединений тетранитрометаном и нитратами металлов	271
VII. Ион-радикальный механизм нитраминовой перегруппировки и изомеризации нитроаренониевых катионов	274

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Как известно, реакции органических соединений с электрофилами могут начинаться с переноса электрона от субстрата к реагенту и образования катион-радикала (КР) органического соединения [1, 2]:



Окислительно-восстановительная стадия реакций такого типа нередко маскируется быстрыми последующими превращениями КР и продукта восстановления электрофила, что создает видимость нерадикального характера всего процесса в целом [1, 2]. В таких случаях исследование механизма реакции наталкивается на значительные экспериментальные трудности и для его установления приходится использовать наряду с изучением кинетики также и различные косвенные данные. Эти трудности — следствие характерных для классической кинетики принципиальных ограничений, не позволяющих получать прямую информацию о наиболее быстрых стадиях химических превращений. В результате с помощью чисто кинетических исследований можно, по словам Рейнгарда и Гоффмана [3], получить «для числа стадий реакционной последовательности, а значит и для количества промежуточных частиц... лишь нижнее граничное значение».

Вопрос о переносе электрона как возможном элементарном акте реакции возникает, в частности, при изучении нитрования ароматических соединений. Энергии высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) ароматических соединений нередко близки или даже превышают энергии низших свободных молекулярных орбиталей (НСМО) электрофилов, участвующих в нитровании, что создает возможность экзоэрггического одноэлектронного переноса в направлении от  $ArH$  к электрофилу в случае активированных ароматических субстратов.

Экспериментальное изучение этой проблемы, впервые поставленной в 40—50 гг. [4—7], стало возможным лишь в последнее время благодаря успехам, достигнутым в изучении КР ароматических соединений  $ArH^+$ . Полученные к настоящему времени данные хотя и не дают исчер-

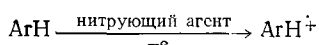
пывающего ответа на вопрос о роли КР в реакциях нитрования, позволяют, тем не менее, сделать вывод о существенном прогрессе в решении этой проблемы. Некоторые из этих данных труднообъяснимы с позиций классических представлений о механизме нитрования [8] и в связи с этим представляются важными в принципиальном отношении.

Следует отметить, что проблема переноса электрона как возможной стадии электрофильного замещения в ароматическом ряду уже неоднократно обсуждалась [9—16]. Однако применительно к нитрованию этот вопрос не был предметом специального подробного рассмотрения. Данное обстоятельство, а также существенный прогресс в изучении процессов электронного переноса в системах  $ArH$  — нитрующий агент, наблюдавшийся в последние годы, сделали целесообразным написание настоящей обзорной статьи, посвященной роли КР в реакциях нитрования.

## II. ОБРАЗОВАНИЕ КАТИОН-РАДИКАЛОВ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ НИТРОВАНИЯ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЕ В НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

### 1. Одноэлектронное окисление ароматических соединений нитрующими реагентами

Окислительные превращения ароматических соединений под действием нитрующих реагентов весьма многообразны и давно известны [17]. Однако лишь недавно доказана возможность простейшего из них — одноэлектронного окисления ароматических субстратов, при котором последние теряют один  $\pi$ -электрон и превращаются в высокоактивные КР:



Круг  $ArH$ , способных реагировать подобным образом, достаточно широк и, по имеющимся данным, включает ароматические соединения с сильно- и средневыраженными восстановительными свойствами, такие как нафталин [18], пространственно-затрудненные фенолы [19], различные ароматические амины [20—23], некоторые гетероциклические соединения [20, 21, 24—27].

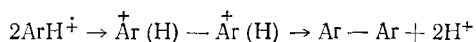
Таблица 1

Выходы катион-радикалов в процессах одноэлектронного окисления ароматических соединений нитрующими агентами

ArH	Нитрующий реагент	Растворитель	W*, %	Способ определения	Ссылки
Фенотиазин	HNO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CN	70	спектрофотометрия	[20]
Фенотиазин	HNO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>	78	выделение соли КР	[29]
N-Метилфенотиазин	HNO <sub>3</sub>	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	35	стоп-метод	[21]
Феноксазин	HNO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	80	спектрофотометрия	[20]
Дибензо- <i>l</i> -диоксин	HNO <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	95	спектрофотометрия	[25]
N, N-Диметил-9, 10-дигидрофеназин	HNO <sub>3</sub>	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	97	спектрофотометрия	[21]
N, N, N', N'-Тетраметил- <i>l</i> -фенилендиамин	HNO <sub>3</sub>	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	85	спектрофотометрия	[21]
N, N, N', N'-Тетраметил-бензидин	HNO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CN	10	спектрофотометрия	[20]
Три- <i>l</i> -толиламин	HNO <sub>3</sub>	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	79	спектрофотометрия	[21]
N-Метилкарбазол	HNO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>	95	по выходу КР биарила	[40]
N-Метилкарбазол	HNO <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	24	по выходу биарила	[20]
1, 3-Дифенил-2-пиразолин	HNO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>	97	по выходу дикатиона биарила	[40]
1, 3, 5-Трифенил-2-пиразолин	NO <sub>2</sub> BF <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CN	30	по выходу биарила	[23]
N, N-Диметиланилин	HNO <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>	66	по выходу дикатиона биарила	[22]
N, N-Диметиланилин	NO <sub>2</sub> BF <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CN	12	по выходу дикатиона биарила	[23]
1, 3-Диметил-6-метокси-1, 2-диаза-111-фенален	NaNO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	75	выделение соли КР	[27]

\* Оценочное значение выхода КР, полученное исходя из максимальной наблюдаемой концентрации КР в системе  $ArH$  — нитрующий агент, препаративного выхода соли КР или биарила. В последнем случае выход дан в предположении, что биарил образуется за счет димеризации КР.

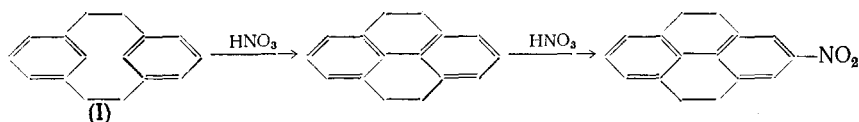
Образование КР чаще всего доказывалось обычными спектроскопическими методами. В ряде реакций активированных ароматических соединений с нитрующими реагентами КР были выделены препаративно в виде солей со слабонуклеофильными анионами [22, 27—29] (табл. 1). Этими способами трудно или невозможно доказать образование экстремально нестабильных КР, подобных, например, КР толуола (время жизни в 2 М растворе  $\text{HClO}_4$  менее  $3,3 \cdot 10^{-7}$  с [30]). Косвенным признаком образования таких частиц является наличие в продуктах реакций биариллов (дегидродимеров), обычно возникающих при димеризации КР [20, 31]:



Альтернативная реакция, также приводящая к биарилам, включает атаку субстрата арениониевым катионом  $\text{ArH}_2^+$  или  $\text{ArHNO}_2^+$  [32—34].

Биарилы образуются в качестве побочных или основных продуктов при нитровании алкилбензолов [35—37], бифенилсена [38], фурана [39], 9-метилкарбазола [20, 40], N,N-диметиланилина [22, 31, 41], аминов нафталинового ряда [42], производных 1-фенил-2-пиразолина [20, 40] и 1-фенил-2-ацетилпиразолидина [43]. Установлено, что дегидродимеризация алкилбензолов протекает без участия протонированной формы углеводовородов [36].

«Сшивание» ароматических ядер в условиях нитрования происходит и тогда, когда они являются фрагментами одной молекулы, при благоприятной пространственной ориентации. Такой процесс, в частности, реализуется при действии азотной кислоты или бензоилнитрата на [2,2]-метацicloфaн [44, 45]:

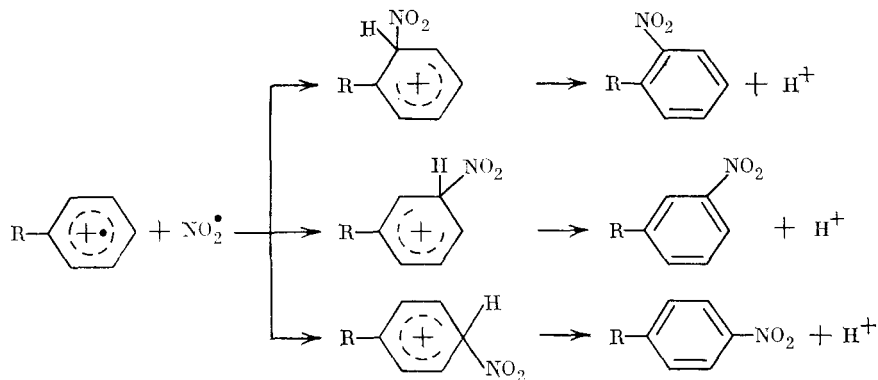


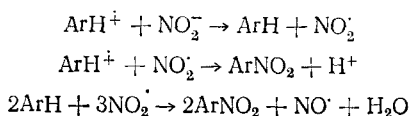
Начальной стадией этих реакций, по всей вероятности, является окисление соединения (I) до КР, так как известно [46—48], что катион-радикалы [2,2]-метацicloфaнов легко превращаются в тетрагидропирены. Аналогичные процессы наблюдаются [49] и при нитровании [3,2]-метацicloфaнов.

Одноэлектронное окисление ароматических соединений нитрующими агентами в ряде случаев представляет собой самостоятельную реакцию, приводящую к образованию в качестве конечных продуктов КР, иногда с выходом, близким к количественному [25, 27, 28, 40] (табл. 1).

## 2. Превращение катион-радикалов ароматических соединений в нитросоединения

Превращение КР в нитропроизводные происходит при действии на них двуокиси азота (образуется в системах  $\text{ArH} - \text{кислородные соединения N(V)}$  за счет восстановления нитрующего реагента субстратом) или нитрит-иона. В последнем случае начальной стадией реакции обычно является одноэлектронное восстановление КР пуклеофилом [50—52]:



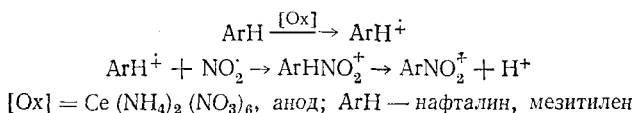


Рекомбинацию КР с  $\text{NO}_2^\bullet$  следует рассматривать как частный случай малоизученных реакций типа [53—58]:



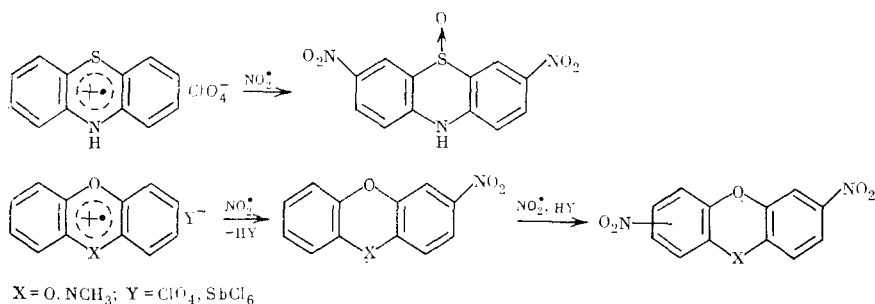
Этим превращениям родственны процессы димеризации КР [50, 59]. Ниже мы рассмотрим результаты исследований взаимодействия КР с двуокисью азота, выполненных, главным образом, в последние годы.

Первоначально реакции КР с двуокисью азота пытались осуществить, подвергая ароматические соединения одноэлектронному окислению (химическому или электрохимическому) в присутствии  $\text{NO}_2^\bullet$ . Наблюдавшееся в этих условиях нитрование нафталина [60] и мезитилена [61] было интерпретировано как результат рекомбинации КР углеводородов с двуокисью азота в соответствии со схемой:



Однако при этом не было обеспечено количественное окисление исходных соединений до КР, так как углеводороды реагировали с одноэлектронными окислителями слишком медленно [62]. Гораздо быстрее они подвергались прямому нитрованию двуокисью азота, которое катализируется сильными кислотами, накапливающимися в системе  $\text{ArH} - \text{NO}_2 - [\text{Ox}]$ . Этот процесс и явился источником нитроаренов (по крайней мере их основного количества) [62]. Таким образом, данные работ [60, 61] не позволили ни подтвердить, ни опровергнуть возможность рекомбинации КР с двуокисью азота.

Однозначные доказательства способности КР реагировать с  $\text{NO}_2^\bullet$  были получены при использовании стабильных катион-радикалов [22, 25, 51, 63, 64]. Как оказалось, даже КР со сравнительно малой реакционной способностью реагируют с  $\text{NO}_2^\bullet$ , образуя нитросоединения. Объектами исследований были перхлораты КР феноптиазина [63], N-метилфеноксазина [22], гексахлорантимонат КР дибензо-*n*-диоксина [25], гексафторфосфаты димерных КР нафталина [51], моно- и диметилнафталинов [64], пирена [64] и перилена [52]. В случае первых трех КР (реакции проводились в ацетонитриле) были получены нитропродукты, соответствующие атаке КР по положениям с максимальной плотностью неспаренного электрона [24, 65].



К аналогичным результатам приводит прямое нитрование соответствующих гетероциклических соединений [22, 25, 63].

Димерные КР углеводородов нафталинового ряда рекомбинируют с  $\text{NO}_2^\bullet$ , образуя смеси моонитропроизводных, которые имеют тот же качественный состав, что и продукты прямого нитрования соответствующих углеводородов [64], например:

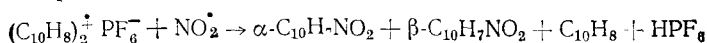


Таблица 2

Селективность прямого нитрования углеводородов нафталинового ряда (ArH) и рекомбинации соответствующих димерных КР вида  $(ArH)_2^+$  с двуокисью азота [64]

ArH	Условия нитрования	Выходы продуктов мононитрования ArH по отдельным положениям, %					Распределение спинной плотности в КР
		1	2	4	5	8	
Нафталин	А Д	97—98 91	2—3 9	— —	— —	— —	C (1) > C (2)
1-Метилнафталин	А Б В	— — —	8 18 31	88 66 56	4 10 8	3 6 5	C (4) > C (5) > > C (8) > C (2)
2 Метилнафталин	А Б В	84 65 56	— — —	10 17 16	3 7 11	3 9 12	C (1) > C (8) > > C (4) > C (5)
1,4-Диметилнафталин	А Б В	— — —	95 3 6	— — —	5 5 18	— — —	C (5) > C (2) > C (6)
1,8-Диметилнафталин	А Б В Г	— — — —	8 12 70 21	92 88 30 79	— — — —	— — — —	C (4) > C (2) > C (3)
2,3-Диметилнафталин	А Б В	90 77 77	— — —	— — —	10 21 18	— — —	C (1) > C (5) > C (6)
2,6-Диметилнафталин	А Б В	90 78 84	— — —	10 22 15	— — —	— — —	C (1) > C (4) > C (3)

Примечание. А — избыток соли КР обрабатывали двуокисью азота в  $CH_2Cl_2$  при  $-70 \div -20^\circ C$ ; Б — нитрование ArH тетраокисью азота в  $CH_2Cl_2$  при  $20^\circ C$ ; В — нитрование ArH ацетилнитратом в уксусном ангидриде при  $-30^\circ C$ ; Г — нитрование ArH азотной кислотой в уксусной кислоте при  $25^\circ C$ ; Д — нитрование тетрафторборатом нитрония в  $CH_2Cl_2$  при  $25^\circ C$ .

Количественный состав продуктов нитрования в обоих случаях существенно различается (табл. 2). По сравнению с прямым нитрованием реакции димерных катион-радикалов с  $NO_2^+$  обычно отличаются большей региоселективностью. Однако КР 1,4-диметилнафталина с высоким выходом образует 2-нитро-1,4-диметилнафталин, тогда как при нитровании 1,4-диметилнафталина ацетилнитратом или тетраокисью азота преимущественно получается 5-нитропроизводное или же продукт нитрования по метильной группе. Следует подчеркнуть, что условия прямого нитрования нафталиновых углеводородов и нитрования их димерных КР (температура, кислотность среды, состав присутствующих ионов и др.) нередко существенно различались, что не позволяет в ряде случаев сделать окончательные выводы о совпадении или несовпадении региоселективности обоих процессов.

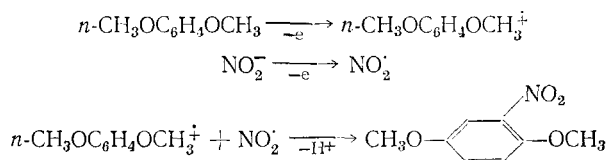
Мономерные КР нафталинового ряда значительно реакционноспособнее димерных [66, 67]. Можно поэтому ожидать, что они будут рекомбинировать с  $NO_2^+$  быстрее димерных и с меньшей региоселективностью, которая, возможно, будет приближаться к селективности обычного нитрования нафталина и его метилпроизводных. К сожалению, экспериментальная проверка этого предположения затрудняется крайней нестабильностью этих КР.

Высказано предположение [64], что реакционная способность КР по отношению к  $NO_2^+$  резко понижается с уменьшением потенциалов электрохимического окисления соответствующих ArH и что КР ароматических субстратов, имеющих потенциалы менее 1,7 В относительно нормального водородного электрода, не взаимодействуют с двуокисью азота. Однако в работе [68] показано, что скорости взаимодействия

стабильных КР три-*n*-анизиламина и три-*n*-бромфениламина с раствором  $N_2O_4$  примерно одинаковы, несмотря на весьма значительную разницу в потенциалах окисления соответствующих аминов ( $\sim 0,7$  В). Значения эффективных констант скоростей составляют 0,33 и 0,25 л<sup>2</sup>/моль<sup>2</sup>·с при 20° С (реакции имеют первый порядок по КР и половинный — по  $N_2O_4$ ). Далее, КР три-*n*-толиламина оказался гораздо более реакционноспособным, чем КР три-*n*-бромфениламина ( $10^3$  раз [68], тогда как при решающей роли окислительно-восстановительного потенциала пары  $ArH/ArH^+$  следовало бы ожидать обратного порядка реакционной способности этих КР. Не исключено существование симбатности между реакционной способностью КР по отношению к двуокиси азота и их склонностью к димеризации с образованием дважды протонированных биариллов.

О скоростях реакций высокоактивных короткоживущих КР с  $NO_2^+$  в растворе в настоящее время ничего не известно, однако установлено, что в газовой фазе такие реакции протекают очень быстро. Константа скорости рекомбинации димерного КР бензола с двуокисью азота в этих условиях составляет  $2,4 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/молекула·с. Несколько медленнее реагируют мономерные КР толуола и *n*-ксилола и значительно медленнее — КР нафталина [69, 70].

При совместном анодном окислении 1,4-диметоксibenзола и нитрит-аниона получен 2-нитро-1,4-диметоксibenзол [71], образование которого объяснено рекомбинацией КР 1,4-диметоксibenзола с двуокисью азота:



В случае димерных КР нафталина, 1,8-, 2,3- и 2,6-диметилнафталинов наблюдается симбатность между легкостью замещения того или иного атома водорода на нитрогруппу при действии  $NO_2^+$  и плотностью неспаренного электрона на соответствующем атоме углерода (см. табл. 2). В случае КР других нафталиновых углеводородов имеет место более или менее выраженное отклонение от такой зависимости [64]. Эти данные дают основание предполагать, что распределение плотности неспаренного электрона в КР является хотя и важным, но не единственным фактором, определяющим изомерный состав нитропродуктов, образующихся из КР и двуокиси азота.

Значительное влияние на соотношение образующихся нитроизомеров в ряде случаев, по-видимому, оказывает частичное присоединение  $NO_2^+$  по *ипсо*-положениям КР. Очевидно, что в таких случаях большая или меньшая часть продуктов нитрования должна образовываться из *ипсо*- $\sigma$ -комплекса, и изомерный состав нитропродуктов не отражает истинной реакционной способности отдельных положений КР.

Интересно проследить также зависимость между распределением плотности неспаренного электрона в катион-радикале  $ArH^+$  и ориентацией нитрогруппы при нитровании  $ArH$ , наличие которой предполагалось ранее [72, 73]. Как показывают данные табл. 3 (см., также табл. 2), ситуация в этом случае аналогична рассмотренной выше для димерных КР нафталинового ряда. И здесь также наиболее вероятной причиной отсутствия однозначной зависимости между плотностью неспаренного электрона в КР и ориентацией нитрогруппы представляется образование в ходе нитрования *ипсо*- $\sigma$ -комплексов, маскирующих истинную реакционную способность различных положений  $ArH$  [11]. Осложняющее влияние этого фактора, по-видимому, минимально для положений  $ArH$ , отвечающих максимальной плотности неспаренного электрона в КР (табл. 2, 3) и, как правило, преимущественное нитрование ароматических соединений протекает именно по ним. Эта закономерность, очевидно, может быть использована для прогнозирования позиционной селективности в реакциях электрофильного ароматического нитрования.

Таблица 3

Сопоставление данных по нитрованию ароматических соединений и распределению плотности неспаренного электрона в их КР

АгН	Положение АгН, по которому преимущественно протекает нитрование	Положение наибольшей плотности неспаренного электрона в КР
Бензонитрил	3 [74]	3 [75]
Нитрозобензол	4 [76]	3 [77]
Бензойная кислота	3 [74]	3 [75]
Толуол	4 [74]	4 [78]
Анизол	4 [74]	4 [79]
N, N-Диметиланилин	4 *	4 [80]
4-Метил-N,N-диметиланилин	2 *	2 [81]
4-Метокси-N,N-диметиланилин	2 *	2 [81]
4-Ацетида-N,N-диметиланилин	2 *	2 [81]
4-Карбокси-N,N-диметиланилин	2 *	2 [81]
4-Формил-N,N-диметиланилин	2 *	2 [81]
4-Нитро-N,N-диметиланилин	2 *	2 [81]
4,4-бис (Диметиламино) бензофенон	3 *	3 [81]
N,N,N',N'-Тетраметилбензидин	3 [82]	3 [83]
Дифениламин	4 *	4 [80]
Трифениламин	4 [84, 85]	4 [80]
Нафталин	1 [86]	1 [87]
Антрацен	9 [88]	9 [89]
Пирен	1 [90]	1 [91]
Перилен	3 [92]	3 [89]
Азулен	1 [93]	1 [94]
Бифенилен	2 [38]	2 [95]
Фуран	2 [96]	2 [97]
Пиррол	2 [96]	2 [97]
Тиофен	2 [96]	2 [97]
Бензо- <i>n</i> -диоксин	2 [98]	2 [24]
Фенотиазин	3 [99]	3 [65]

\* Данные взяты из справочника: Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. Vierte Auflage. Berlin: Springer Verlag.

Можно предвидеть существование и других факторов, нарушающих зависимость между плотностью неспаренного электрона в КР и позиционной селективностью нитрования. Один из таких факторов может проявляться при нитровании вторичных ароматических аминов. Промежуточным продуктом таких реакций являются N-нитрамины, превращающиеся в продукты нитрования ароматического ядра путем нитраминовой перегруппировки [100]. Следствием такого механизма реакции обычно является преимущественное нитрование амина в *o*-положение по отношению к аминогруппе [101], хотя плотность неспаренного электрона в КР ароматических аминов, как правило, максимальна в *n*-положении (см. табл. 3). Неожиданный факт нитрования нитрозобензола в *n*-положение (в его КР плотность неспаренного электрона максимальна в *m*-положении), по всей вероятности, связан с протеканием реакции через промежуточное образование гидратированной формы субстрата [102].

Обычно наблюдающееся совпадение наиболее реакционноспособного положения ароматического соединения с местом локализации наибольшей плотности неспаренного электрона в КР создает определенные возможности для предсказания особенностей электронного строения КР на основании данных о нитровании соответствующих АгН. Так, например, протекание нитрования виниларенов по непредельному заместителю [103, 104] указывает на повышенную плотность неспаренного электрона на винильной группе КР виниларенов. Об этом же свидетельствует аномальный характер димеризации таких КР (в противоположность другим КР вида  $AgH^+$ , они димеризуются по экзоциклическим  $\beta$ -атомам

углерода [105, 106]), а также результаты квантовохимического расчета КР стирола [107].

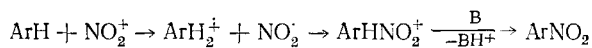
При нитровании *m*-дизамещенных бензола, у которых один заместитель является сильным орнентантом первого, а другой — второго рода, обычно преобладает влияние донорного заместителя [108]. Естественно ожидать, что плотность неспаренного электрона в КР указанных ароматических соединений будет наибольшей в *o*- и *n*-положениях по отношению к донорной группе. Имеющиеся данные показывают, что это действительно так. Например, в КР 3-нитро-*N,N*-диметиланилина [81] константа сверхтонкого взаимодействия, которая прямо пропорциональна спиновой плотности, в *o*- и *n*-положениях по отношению к диметиламиногруппе составляет 5,9 и 6,3 Э соответственно, тогда как в *m*-положениях она не превышает 1,8 Э.

Рассмотренные данные свидетельствуют о принципиальной возможности нитрования через промежуточное образование КР, поскольку они показывают, что ароматические соединения в условиях нитрования могут превращаться в КР, а последние — в нитросоединения.

### III. НИТРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КАТИОНОМ НИТРОНИЯ

#### 1. Нитрование в газовой фазе

Будучи сильным окислителем<sup>1</sup>, катион нитрония легко отрывает в газовой фазе один электрон от молекул ароматических соединений, таких как бензол и его производные, превращая их в КР [70, 110]. Последующая рекомбинация продуктов одноэлектронного переноса приводит к  $\sigma$ -комплексу, который депротонируется при столкновении с молекулами оснований В, образуя нитропродукт [70, 111]. Непосредственное присоединение катиона нитрония к бензолу и его производным в этих условиях не реализуется [70]:



(Здесь и далее В — основание.) Перенос электрона происходит почти при каждом соударении реагирующих частиц. Стадия рекомбинации радикалов существенно более медленная и лимитирует процесс образования  $\sigma$ -комплекса [70]. Приведенные данные подтверждают правильность квантовохимических расчетов [7, 112, 113], свидетельствующих о возможности переноса электрона в ходе нитрования катионом нитрония.

Таким образом, при газофазном нитровании ароматических соединений КР субстрата является первичным продуктом реакции, а  $\sigma$ -комплекс — вторичным.

#### 2. Нитрование в растворе

Окислительные свойства катиона нитрония в растворе могут быть охарактеризованы окислительно-восстановительным потенциалом  $\text{NO}_2^+/\text{NO}_2$ , который составляет  $\sim 1,6$  В в ацетонитриле [114, 115] и  $\sim 1,9$  В в нитрометане [116] (относительно нормального водородного электрода). Скорость нитрования ароматических соединений катионом нитрония возрастает с понижением их потенциалов ионизации, достигая предела, определяемого диффузией реагирующих частиц [72, 117]. На основании данных работы [117] граничное значение потенциала ионизации можно оценить величиной порядка 8,8—9,0 эВ.

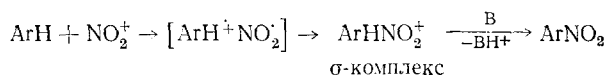
Вопрос о механизме жидкофазного нитрования катионом нитрония в настоящее время является дискуссионным. Ряд экспериментальных данных, полученных при исследовании этой реакции, хорошо объясняется гетеролитическим механизмом, в котором начальной стадией служит образование  $\pi$ -комплекса  $\text{ArH} \cdots \text{NO}_2^+$ , содержащего нитрогруппу, локализованную у одной из  $\pi$ -связей ароматического кольца [118]. Од-

<sup>1</sup> Средство катиона нитрония к электрону может быть оценено величиной свыше 9 эВ, исходя из потенциала ионизации двуокиси азота [109].



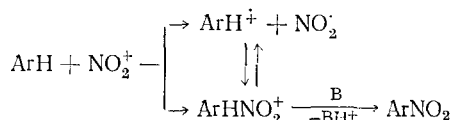
нако существуют и такие факты, которые дают основание предположить возможность протекания реакции через перенос электрона [9, 13, 60, 74, 113, 118, 119].

В вызвавшей оживленную дискуссию работе [60] был приведен ряд аргументов в пользу реализации этой стадии при нитровании катионом нитрония ароматических субстратов, более реакционноспособных, чем толуол. Согласно [60], механизм реакции в этом случае включает образование короткоживущей радикальной пары  $[ArH^+NO_2]$  и ее геминальную рекомбинацию в клетке растворителя:

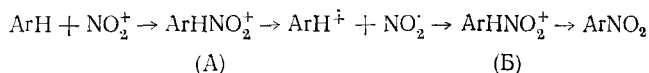


Одним из основных аргументов в поддержку такого механизма был факт нитрования нафталина до обычной смеси мононитронафталинов при его окислении на аноде в присутствии двуокиси азота [60]. Предполагалось, что нитрование нафталина в данном случае является результатом рекомбинации образующегося на аноде КР нафталина с  $NO_2^+$ . Однако вскоре было установлено, что этот процесс протекает практически без участия электрохимически генерированного КР [62].

По мнению авторов работы [115], нитрование катионом нитрония протекает преимущественно по гетеролитическому (полярному) пути, и лишь в незначительной степени по ион-радикальному, включающему внешнесферный перенос электрона. Предполагается также, что, во-первых, соотношение между этими направлениями реакции зависит от окислительно-восстановительного потенциала  $ArH/ArH^+$ , во-вторых, что дополнительным источником катион-радикалов  $ArH^+$  служит гомолиз  $\sigma$ -комплексов и, в-третьих, что региоселективность атаки  $ArH$  катионом нитрония и  $ArH^+$  двуокисью азота в общем случае различна:



Следовательно, часть нитропродуктов, согласно [115], образуется за счет следующей реакционной последовательности:



где (A) и (B) — смеси изомерных  $\sigma$ -комплексов, отличающиеся составом. При таком пути нитрования ориентация нитрогруппы будет определяться стадией свободнорадикальной рекомбинации, причем совокупность первых двух стадий может рассматриваться как своеобразный вариант внутрисферного переноса электрона [120].

В пользу этой точки зрения имеется ряд аргументов.

1) Селективность нитрования нафталина тетрафторборатом нитрония ( $\alpha/\beta \approx 15$ ) не совпадает с селективностью реакции между димерным КР нафталина и двуокисью азота ( $\alpha/\beta \approx 40$ ) [51].

2) Константы скоростей внешнесферного переноса электрона от  $ArH$  к  $NO_2^+$ , рассчитанные с использованием уравнения Маркуса [115], намного меньше соответствующих констант скоростей нитрования  $ArH$ . Величины расчетных констант зависят от окислительно-восстановительных потенциалов  $ArH/ArH^+$  и изменяются в весьма широких пределах (от  $\sim 10^{-16}$  л/моль·с для бензола до  $\sim 10^6$  л/моль·с для ферроцена).

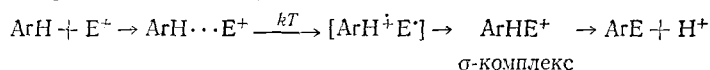
3) Попытки наблюдения химической поляризации ядер при нитровании катионом нитрония были безуспешны [121, 122].

Несовпадение селективности нитрования в системах  $C_{10}H_8 - NO_2^+$  и  $(C_{10}H_8)_2^+ - NO_2^+$ , по-видимому, действительно означает, что димерный КР не принимает существенного участия в нитровании нафталина катионом нитрония. Однако сам по себе этот факт не дает основания для

уверенного вывода о неучастии в указанной реакции более реакционно-способного [66, 67] мономерного КР нафталина, поскольку селективность его рекомбинации с двуокисью азота неизвестна и нет причин полагать, что она должна совпадать с таковой для димерного КР. Следует учитывать также комплексообразование катиона нитрония с растворителем [123, 124], вызванное этим явлением снижение реакционной способности  $\text{NO}_2^+$  (примерно на порядок [123]) и вероятное изменение геометрической конфигурации  $\text{NO}_2^+$ , от которой в решающей степени зависят результаты расчетов констант скоростей электронного переноса между  $\text{ArH}$  и  $\text{NO}_2^+$ . Необходимо принять во внимание и данные [125], из которых следует, что скорости нитрования ароматических соединений катионом нитрония, возможно, значительно ниже, чем это обычно принято считать (например, в случае анизола по меньшей мере на два порядка).

Гомолиз  $\sigma$ -комплексов, по-видимому, действительно возможен. Однако сомнительно, чтобы эта реакция могла служить эффективным источником КР в системах  $\text{ArH} - \text{NO}_2^+$ : при рассмотрении данных о химии катионов  $\text{ArHNO}_2^+$  [126—132] складывается впечатление, что эти частицы неспособны к достаточно легкому гомолизу, способному конкурировать с их депротонированием до нитропроизводных.

По мнению авторов работы [74], нитрование катионом нитрония, как и некоторые другие реакции электрофильного ароматического замещения, начинается с образования комплекса с переносом заряда (КПЗ) между реагирующими частицами, в котором далее происходит внутрисферный перенос электрона от субстрата к реагенту. При этом перенос электрона рассматривается как следствие термического электронного возбуждения КПЗ, а электронно-возбужденное состояние КПЗ отождествляется с радикальной парой  $[\text{ArH}^+ \text{E}^-]$ :



(Здесь  $\text{E}$  — электрофил, в том числе  $\text{NO}_2^+$ .)

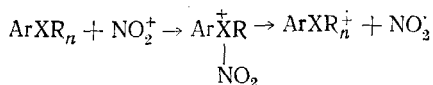
В пользу этого механизма говорит, в частности, наличие линейной зависимости энергии активации электрофильного замещения от энергии полос переноса заряда в комплексе  $\text{ArH} \cdots \text{E}^+$ , а также реакционных констант  $\rho$ , входящих в уравнение Брауна, от величин  $\Delta h\nu_{\text{CT}}/\Delta I$ , характеризующих скорость изменения энергии полосы переноса заряда ( $h\nu_{\text{CT}}$ ) при изменении  $I$  — потенциала ионизации  $\text{ArH}$  [74].

Описанный механизм переноса электрона аналогичен ранее предложенному в работах [133—136]. С точки зрения представлений авторов работ [74, 133—136], термический перенос электрона происходит, таким образом, аналогично его фотопереносу. Наиболее важное различие состоит в том, что фотоперенос электрона, будучи франк-кондоновским процессом, приводит к образованию радикальной пары в неравновесном, нерелаксированном состоянии и поэтому требует значительно больших затрат энергии, чем термоперенос [74, 136—138]. Как показывает сравнение окислительно-восстановительных потенциалов  $\text{ArH}/\text{ArH}^+$  и  $\text{NO}_2^+/\text{NO}_2$  [115], для ароматических соединений с низкими потенциалами ионизации энергии уровней комплексов  $\text{ArH} \cdots \text{NO}_2^+$  и  $\text{ArH}^+ \cdots \text{NO}_2$  должны быть близкими или даже иметь обратное соотношение.

Основная причина, по которой расчет констант скоростей внешнесферного переноса электрона от  $\text{ArH}$  к  $\text{NO}_2^+$  приводит к их заниженным величинам, заключается в значительной энергии реорганизации группы  $\text{NO}_2$ , необходимой для переноса электрона [115]. Преобладающий вклад в эту энергию вносит составляющая, связанная с изменением межъядерных углов фрагмента  $\text{NO}_2$  при переходе от линейного катиона нитрония к изогнутой молекуле двуокиси азота. Неблагоприятное влияние этого фактора, по-видимому, резко ослабевает при переносе электрона по внутрисферному механизму, так как имеются основания предполагать, что группа  $\text{NO}_2$  переходит в этом случае из линейного состояния в угловое уже на стадии комплексообразования (ср. [139]). Вообще, переход

от внешнесферного к внутрисферному механизму нередко сопровождается резким увеличением скорости переноса электрона (вплоть до  $10^9$  раз [140]).

Для ароматических аминов, сульфидов и простых эфиров существует еще один путь образования радикальной пары  $[ArH^+NO_2^*]$ , который в литературе, по-видимому, не обсуждался. Такие молекулы атакуются катионом нитрония в первую очередь по гетероатому, имеющему неподеленную электронную пару [141]. Гомолиз образующихся при этом аммониевых, сульфониевых и оксониевых катионов может, очевидно, приводить к указанной радикальной паре:

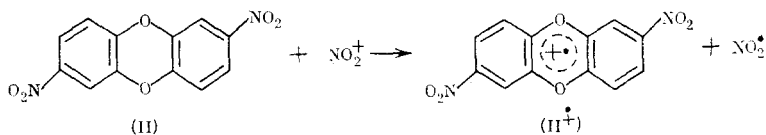


X = N, O, S

Экспериментальное подтверждение возможности одноэлектронного окисления ароматических соединений в системах  $ArH-NO_2^+$  затрудняется малой стабильностью КР, их способностью к рекомбинации с  $NO_2^*$ , и в частности тем, что в случае наиболее активных КР рекомбинация радикальных пар  $[ArH^+NO_2^*]$ , по-видимому, может происходить в «клетке» растворителя, без выхода радикалов в объем раствора.

Описаны примеры окисления ароматических субстратов до КР тетрафторборатом нитрония [18, 23, 25]. Однако нет полной уверенности, что окислителем в этих реакциях выступает именно катион нитрония, так как в реагенте обычно присутствует трудноотделимая примесь нитрозониевого катиона, способного к окислению этих субстратов.

В связи с этим представляют интерес результаты, полученные для 2,7-динитродибензо-*n*-диоксина (II) [142]. При действии на соединение (II) азотной кислоты в концентрированной серной кислоте наблюдается образование катион-радикала  $(II^+)$ . В этих же условиях катион нитрония не окисляет диоксин (II). Следовательно, в системе  $HNO_3-H_2SO_4$  существует (или может образовываться в присутствии  $ArH$ ) одноэлектронный окислитель, превосходящий по силе катион нитрозония. Поскольку азотная кислота в указанных выше условиях практически нацело превращается в катион нитрония — наиболее реакционноспособное кислородное соединение азота, то сделан вывод, что за окисление диоксина (II) до КР ответственен этот катион [142]:



Найденная реакция — наиболее убедительное из имеющихся экспериментальных доказательств способности ароматических соединений окисляться в растворе катионом нитрония до КР.

Можно констатировать, таким образом, что роль переноса электрона в реакциях жидкофазного нитрования ароматических соединений катионом нитрония представляется менее ясной, чем в случае реакции в газовой фазе. Однако и здесь возможность промежуточного образования КР вряд ли может вызывать сомнения. Тем не менее, вопрос о том, в какой мере участие КР в таких реакциях имеет общий характер, пока следует считать открытым.

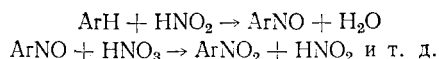
#### IV. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ НИТРОВАНИЕ

Рассмотрим теперь другую большую группу реакций нитрования — реакции, протекающие без участия катиона нитрония и катализируемые азотистой кислотой<sup>2</sup>. Такой путь нитрования характерен для аромати-

<sup>2</sup> Термином «азотистая кислота» для удобства обозначаются все низшие кислородные соединения азота, аналитически определяемые как азотистая кислота [143]. Наиболее реакционноспособным компонентом азотистой кислоты принято считать катион нитрозония.

ческих соединений, имеющих достаточно низкие потенциалы ионизации и активированных по отношению к электрофильному замещению [3]. Реакции каталитического нитрования часто протекают в автокаталитическом режиме, так как катализатор нитрования обычно образуется в ходе самой реакции. В чистом виде они реализуются в средах, практически не содержащих катиона нитрония.

Механизм каталитической реакции часто описывают схемой нитрования через нитрозирование [3]:



Предполагается, что первоначальное образование и последующее накопление азотистой кислоты в системах  $\text{ArH}-\text{HNO}_3$  происходит за счет восстановления азотной кислоты в ходе побочных окислительно-восстановительных превращений. Однако в рамках этого механизма не получает удовлетворительного объяснения ряд экспериментальных данных, в частности, промежуточное образование  $\sigma$ -комплексов  $\text{ArHNO}_2^+$  в некоторых автокаталитических реакциях [144, 145], а также преимущественное нитрование фенола в *o*-положение при действии разбавленной азотной кислоты (нитрозирование этого соединения протекает практически исключительно в *n*-положение [146]). Далее, существует немало активированных ароматических соединений<sup>3</sup>, нитрование которых неизвестно, и многие из них, по-видимому, вообще не вступают в эту реакцию. Тем не менее, такие соединения обычно легко подвергаются автокаталитическому нитрованию.

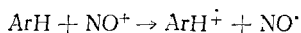
Недавно было показано, что автокаталитическое нитрование *N,N*-диметиланилина [31] и фенола [147] — классических субстратов в реакции нитроирования, а также нафталина [148], не может быть объяснено механизмом нитрования через нитрозирование, по крайней мере в среде крепких кислот.

В качестве вероятных в настоящее время рассматриваются два механизма. Во-первых, это каталитическое нитрование, инициируемое одноэлектронным окислением субстрата [31, 40, 145, 148, 149], возможность которого обусловлена способностью низших кислородных соединений азота («азотистой кислоты») к одноэлектронному окислению активированных ароматических соединений. Во-вторых, это схема нитрования, при которой активной частицей является электрофил  $\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{NO}^+$  [64], образующийся из тетраоксида азота и катиона нитрозония.

В последующих разделах рассмотрены реакции одноэлектронного окисления ароматических соединений катионом нитрозония, их роль в образовании КР в системах  $\text{ArH}-\text{HNO}_3$  и автокаталитическом нитровании, а также механизм нитрования с участием  $\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{NO}^+$ .

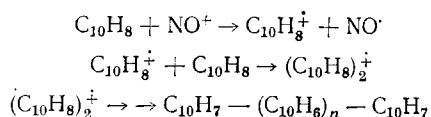
## 1. Катион нитрозония как одноэлектронный окислитель в реакциях с ароматическими соединениями

До недавнего времени возможность одноэлектронного окисления ароматических соединений катионом нитрозония практически не принималась во внимание. Этот катион рассматривался исключительно как нитрозирующий агент, взаимодействующий с ароматическими субстратами по гетеролитическому механизму. Ограниченность такого рассмотрения стала ясна в последние годы, когда была продемонстрирована способность катиона нитрозония к акцептированию одного электрона от молекул ароматических соединений:



<sup>3</sup> Этим термином здесь и далее обозначаются соединения, содержащие ароматические ядра, активированные по отношению к электрофилам (ароматические амины, алкоксарены, полициклические арены и т. п.).

Реакции такого типа первоначально были обнаружены для легко-окисляющихся  $\text{ArH}$  аминного характера — фенотиазина [150], феноксазина [40, 151],  $\text{N,N,N',N'}$ -тетраметил-*n*-фенилендиамин [21], производных 9,10-дигидрофеназина [21]. Позднее было показано, что подобным же образом реагируют с  $\text{NO}^+$  и полициклические ароматические углеводороды [18, 22, 115, 152, 153]. Например, нафталин при взаимодействии с перхлоратом нитрозония в трифторуксусной кислоте превращается сначала в мономерный КР, затем в димерный и, наконец, в смесь углеводородов полинафтиленового строения [152, 153]:

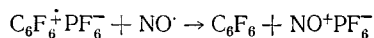


В отличие от легкоокисляющихся субстратов, нафталин реагирует с катионом нитрозония довольно медленно, что объясняется эндоэргическим характером переноса электрона в этом случае (расчетное значение  $\Delta G_0 = 13,1$  ккал/моль [115]). За ходом реакции удобно наблюдать по выделению окиси азота, выход которой составляет  $\sim 90\%$  в расчете на исходную нитрозониевую соль [153]. Эти данные показывают, что катион нитрозония практически не способен к нитрозированию нафталина.

Флуорен, трифенилметан и тиофен также взаимодействуют с перхлоратом нитрозония с выделением окиси азота [153], что свидетельствует о протекании одноэлектронного окисления субстратов и в этих случаях. Интересно, что и  $\text{N,N}$ -диметиланилин — ароматическое соединение, легко подвергающееся электрофильному нитрозированию, по отношению к катиону нитрозония ведет себя в первую очередь как одноэлектронный восстановитель [22, 31].

Расчеты термодинамических и кинетических характеристик процессов одноэлектронного окисления ароматических соединений катионом нитрозония по уравнению Маркуса [115] свидетельствуют в пользу того, что образование КР является результатом непосредственного переноса электрона с  $\pi$ -системы субстрата на электрофил.

Трудноокисляющиеся ароматические соединения типа бензола в обычных условиях с катионом нитрозония практически не взаимодействуют (если не считать образования комплекса с переносом заряда) [154, 155]. Как показывают расчеты [115], инертность катиона нитрозония по отношению к таким субстратам обусловлена, главным образом, термодинамическими причинами (равновесие окислительно-восстановительного взаимодействия очень сильно смещено в сторону  $\text{ArH}$  и  $\text{NO}^+$ ). Неудивительно поэтому, что гексафторфосфат КР гексафторбензола легко реагирует с окисью азота, окисляя ее до нитрозониевого катиона [156]:

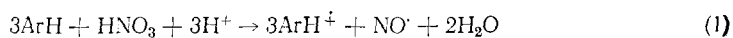


В газовой фазе окислительные свойства катиона нитрозония выражены сильнее, чем в растворах, и в этих условиях он легко окисляет бензол до КР [157, 158]. Значительное снижение окислительных свойств  $\text{NO}^+$  в растворе по сравнению с газовой фазой вызвано его сильной сольватацией (расчетная энергия гидратации  $\text{NO}^+$  равна  $\sim 80$  ккал/моль [159]).

В качестве одноэлектронного окислителя по отношению к ароматическим соединениям могут, по всей вероятности, выступать и другие низшие кислородные соединения азота, поскольку они нередко обладают выраженными окислительными свойствами. Например, сродство к электрону двуокиси азота ( $3,1$  эВ [160]), близко к сродству к электрону таких сильных окислителей, как хлор и бром, а расчетный стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары  $\text{NO}_2^-/\text{NO}_2 \cdot$  составляет  $\sim 1$  В в воде [161].

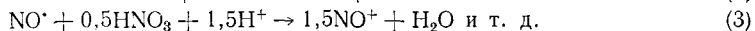
## 2. Автокаталитическое одноэлектронное окисление ароматических соединений азотной кислоты

В том случае, когда окисление ароматических соединений до КР протекает под действием разбавленной азотной кислоты, практически не содержащей катиона нитрония, в роли одноэлектронного окислителя обычно выступает катион нитрозония [22, 31, 40, 145, 151, 162]. Реакции такого типа являются автокаталитическими и характеризуются наличием индукционного периода. Последнее обстоятельство обусловлено отсутствием в реакционной смеси катиона нитрозония в начальный период взаимодействия. Частный случай этих реакций — превращения, описываемые брутто-уравнением (1) [22, 40, 151]:



По такой схеме протекает, например, окисление фенотиазина и феноксазина азотной кислотой в 57%-ной хлорной кислоте, приводящее к перхлоратам КР и окиси азота с выходами 75—80% [40, 151]. В качестве самостоятельных реакций превращения (1) обычно реализуются лишь при стехиометрическом соотношении реагентов или при недостатке азотной кислоты. При использовании избытка  $\text{HNO}_3$  как правило наблюдается нитрование  $\text{ArH}$  [22, 28, 29, 40]. Малореакционноспособные формы азотистой кислоты существенного участия в окислении  $\text{ArH}$  не принимают, поскольку в крепких кислотах, в которых проводились реакции (1), они превращаются в катион нитрозония [163].

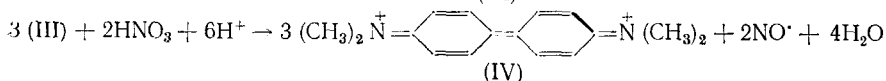
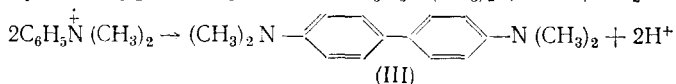
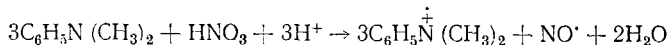
Восстановление разбавленной азотной кислоты активированными ароматическими соединениями, по-видимому, близко к катодному восстановлению этого реагента, которое также является автокаталитическим процессом [164]. Превращения (1) можно рассматривать как своеобразные цепные процессы, в которых стадии роста цепи описываются уравнениями (2) и (3) [40, 165]:



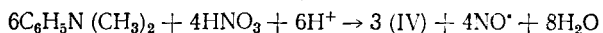
Коэффициент размножения одноэлектронного окислителя ( $\text{NO}^+$ ) в этой схеме составляет 1,5, что обеспечивает протекание одноэлектронного окисления с самоускорением. Первоначальное образование катиона нитрозония в реакционной смеси и, тем самым, зарождение цепи происходит, по всей вероятности, в результате восстановления ароматическим субстратом катиона нитрония, присутствующего в исчезающе малой концентрации.

Уравнение (3) описывает автокаталитический процесс регенерации катиона нитрозония из окиси азота, обратный диспропорционированию азотистой кислоты [166, 167]. Этот процесс катализируется азотистой кислотой и протекает с промежуточным образованием двуокиси азота [167].

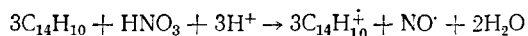
В случае нестабильных КР автокаталитическое окисление  $\text{ArH}$  по уравнению (1) маскируется последующими превращениями указанных радикалов, например их димеризацией. Димерные продукты получают при окислении азотной кислотой N,N-диметиланилина [22, 31], 9-метилкарбазола [40] и 1,3-дифенил-2-пиразолина [40]. В качестве примера рассмотрим реакцию N,N-диметиланилина с  $\text{HNO}_3$  в 57%-ной хлорной кислоте, приводящую к дикатиону N,N,N',N'-тетраметилбензидина (IV) и окиси азота с выходами ~80% [22]:



Суммарное уравнение реакции следующее:

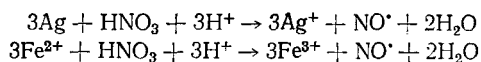


Иначе, чем N,N-диметиланилин, 9-метилкарбазол и 1,3-дифенил-2-пиразолин, реагирует с азотной кислотой в 57%-ной хлорной кислоте антрацен, давая в качестве конечного продукта антрахинон. Начальная стадия этой реакции, вероятно, такая же, как и в случае приведенных выше соединений [22]:



В пользу этого свидетельствует образование из азотной кислоты окиси азота с высоким выходом. Превращение КР антрацена в антрахинон происходит в результате его взаимодействия с водой в присутствии избыточного окислителя [168—170]. Способность  $NO^+$  окислять антрацен до КР установлена в работе [115]. Аналогичная интерпретация факта образования антрахинона при нитровании антрацена тетраоксидом азота дана в работе [171].

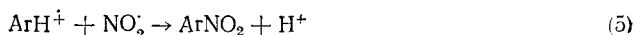
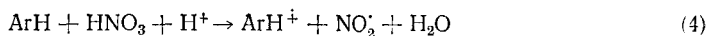
Обращает на себя внимание аналогия между автокаталитическим одноэлектронным окислением активированных ароматических соединений азотной кислотой и процессами окисления некоторых неорганических веществ этим же реагентом. Примерами таких процессов могут служить растворение металлического серебра при взаимодействии с азотной кислотой в 57%-ной хлорной кислоте [40] и окисление двухвалентного железа до трехвалентного [172]:



### 3. Автокаталитическое нитрование, инициируемое одноэлектронным окислением

Механизм нитрования этого типа включает две сопряженные стадии: автокаталитическое окисление ароматического соединения до КР и превращение КР в нитропродукт за счет его рекомбинации с двуокисью азота [31, 40, 145, 148, 165]. Автокаталитический характер таких реакций формируется, следовательно, на стадии одноэлектронного окисления, в процессе которого происходит перенос электрона от ароматического субстрата к катиону нитрозония или к какой-либо другой форме азотистой кислоты.

Когда условия взаимодействия реагентов не благоприятствуют рекомбинации КР с двуокисью азота, превращения, протекающие в системе  $ArH-HNO_3$ , ограничиваются одноэлектронным окислением ароматического соединения. Как уже отмечалось, образованию нитропродуктов способствует использование избытка азотной кислоты. Такое влияние избыточного реагента может быть объяснено возрастанием концентрации двуокиси азота в реакционной смеси вследствие более эффективного поглощения окиси азота азотной кислотой. В идеальном случае, когда вся окись азота, образующаяся по уравнению (1), окисляется до двуокиси, процесс одноэлектронного окисления  $ArH$  может быть описан уравнением (4), а автокаталитическое нитрование — уравнениями (4) и (5):

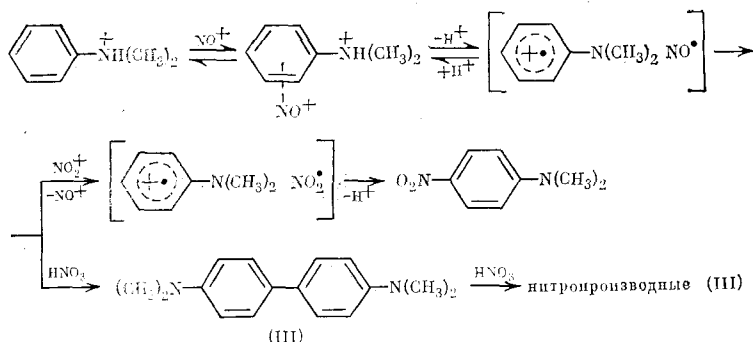


По данным [31, 149], реакции автокаталитического нитрования, инициированного одноэлектронным окислением, имеют первый порядок по субстрату, однако в работе [148] приводится дробная величина (1,5). Порядок по азотной кислоте переменный, уменьшающийся с ростом ее концентрации от 1 до 0 [31, 148, 149]. Этот факт объяснен сменой ли-

митирующей стадии при изменении концентрации реагента. При больших концентрациях такой стадией является перенос электрона от  $\text{AgH}$  к одноэлектронному окислителю, а при малых — окисление окиси азота азотной кислотой.

Схема автокаталитического нитрования, инициированного одноэлектронным окислением, отвечает истинному автокаталитическому процессу, так как в этом случае для накопления катализатора не требуется протекания каких-либо побочных реакций. В этом отношении она отличается от нитрования через нитрозирование, в котором накопление азотистой кислоты может быть достигнуто лишь за счет побочных реакций.

Нитрование N,N-диметиланилина азотной кислотой в 75—80%-ной серной кислоте служит примером автокаталитической реакции, обнаруживающей ряд специфических особенностей [31]. К их числу относится достаточно высокая концентрация катиона нитрония в реакционной смеси и полное протонирование исходного амина. Продуктами реакции являются главным образом *n*-нитро-N,N-диметиланилин и нитропроизводные N,N,N',N'-тетраметилбензидина в соотношении, зависящем от кислотности среды. В реакцию вступает основание, которое, по-видимому, образуется в результате необычного процесса депротонирования протонированного амина катионом нитрозония [31]. Предложен механизм нитрования с участием не только нитрозониевого, но и нитрониевого катиона:



Следует отметить, что такой механизм может иметь лишь частный характер. В принципе, он приложим лишь к нитрованию достаточно основных ароматических соединений, практически нацело протонированных в условиях реакции. Если же в реакционной смеси имеется значительная концентрация непротонированного субстрата, то очевидно, что в этом случае субстрат будет реагировать, главным образом, с катионом нитрония, который как электрофил на  $\sim 14$  порядков активнее катиона нитрозония [173].

Продукты автокаталитического нитрования N,N-диметиланилина [174], *p*-нитрофенола [175, 176], мезитилена [122] и дуrola [177] меченой азотной кислотой  $\text{H}^{15}\text{NO}_3$  в серной или трифторуксусной кислотах обнаруживают эффект химической поляризации ядер  $^{15}\text{N}$ , что объяснено образованием нитропроизводных из радикальных пар  $[\text{ArH}^+\text{NO}_2^{\cdot}]$ .

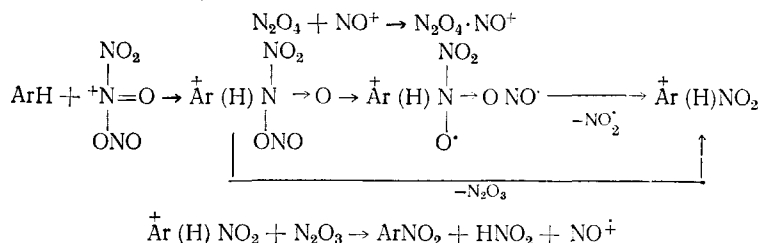
В настоящее время представляется несомненным, что автокаталитическое одноэлектронное окисление  $\text{AgI}$  может быть начальной стадией автокаталитического нитрования активированных ароматических соединений.

#### 4. Механизм автокаталитического нитрования с участием $N_2O_4 \cdot NO^+$

Недавно предложена новая схема автокаталитического нитрования, катализируемого катионом  $\text{N}_2\text{O}_4 \cdot \text{NO}^+$  [64, 178], существование которого пока не подтверждено. Считается, что этот катион, предположительно образующийся из тетраоксида азота и катиона нитрозония, непосред-



ственно является нитрующей частицей:



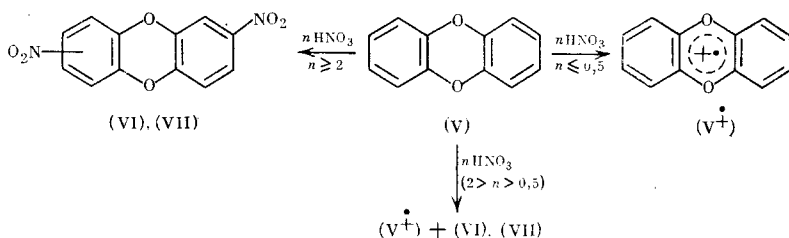
Окисление азотистой кислоты азотной приводит к регенерации тетраоксида азота (а следовательно, и катализатора). Наличие эффекта химической поляризации ядер в реакциях каталитического нитрования данный механизм объясняет промежуточным образованием радикальных пар при гомолизе первичного  $\sigma$ -комплекса по связи N—O.

Выявление сферы приложимости рассмотренных механизмов требует, очевидно, дальнейших исследований. Тем не менее, уже сейчас ясно, что для процессов каталитического нитрования ряда ароматических углеводородов (например, нафталина) из рассмотрения можно исключить механизм нитрования через нитрозирование, так как такие соединения либо практически не нитрозируются, либо реагируют с нитрозирующими агентами слишком медленно.

#### V. СМЕНА НАПРАВЛЕНИЯ РЕАКЦИИ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ СООТНОШЕНИЯ РЕАГЕНТОВ

Как уже отмечалось, в некоторых случаях использование недостатка нитрующего реагента приводит к тому, что конечным продуктом превращения субстрата становится его КР. Это связано с разобщением многостадийного процесса ион-радикального нитрования на участке схемы между первой и последующими стадиями, которое вызвано неблагоприятными условиями для превращения КР в продукт нитрования. Влияние этого фактора быстро ослабевает по мере увеличения мольной доли реагента в исходной реакционной смеси. В результате может наблюдаться значительное изменение состава продуктов реакции, соответствующее переходу от одноэлектронного окисления к нитрованию, при сравнительно небольшом изменении соотношения реагирующих веществ [22, 25, 28, 29].

Характерным примером является нитрование дибензо-*n*-диоксина (V) в трифторуксусной кислоте [25]. При мольном соотношении реагент: субстрат  $n \geq 2$  это соединение быстро реагирует с азотной кислотой, превращаясь с высоким выходом в смесь 2,7-(VI) и 2,8-динитродибензо-*n*-диоксина (VII). Нитрование сопровождается возникновением быстроисчезающей голубой окраски, характерной для катион-радикала ( $V^+$ ). В то же время при  $n = 0,3-0,5$  катион-радикал является конечным продуктом реакции (выход  $\sim 90\%$ ). Область значений  $n$  от 2 до 0,5 соответствует плавному переходу от нитрования к одноэлектронному окислению:



При заданной величине  $n$  варьирование концентраций исходных веществ не вызывает существенных изменений в соотношении КР и нитросоединений.

Тот факт, что динитропроизводные (VI) и (VII) образуются и при недостатке азотной кислоты, означает, что введение второй нитрогруппы происходит быстрее, чем первой. Эта аномалия, по-видимому, объясняется большей реакционной способностью КР моонитропроизводного диоксида по сравнению с (V<sup>+</sup>) в условиях, когда введение обеих нитрогрупп лимитируется скоростями рекомбинации указанных КР с NO<sub>2</sub><sup>•</sup>.

Смесь динитросоединений (VI) и (VII) получается и в реакции заведомой соли катион-радикала (V<sup>+</sup>) с двуокисью азота [25]. Введение второй нитрогруппы в этом случае, несомненно, катализируется сильной кислотой, образующейся на стадии моонитрования КР (ср. [62]).

При нитровании соединений (V) тетраокисью азота в трифторуксусной кислоте наблюдаются такие же закономерности, как и при нитровании азотной кислотой [25]. При молярном отношении реагент : субстрат  $n=0,25$  образующийся катион-радикал (V<sup>+</sup>) стабилен, тогда как при  $n \geq 1,5$  он превращается с хорошим выходом в смесь нитросоединений (VI) и (VII). Значения  $n$  от 0,25 до 1,5 составляют промежуточную область. Граничное значение  $n=1,5$  отвечает стехиометрии динитрования ароматических соединений тетраокисью азота [25, 179].

Ион-радикальный механизм предложен также для нитрования ароматических соединений тетраокисью азота в нейтральных растворителях. Предполагается, что начальной стадией нитрования при таком механизме является окисление субстрата до КР двуокисью азота [171]. Однако высказана точка зрения [64], что реализация такого механизма маловероятна из-за того, что двуокись азота представляет собой плохой одноэлектронный окислитель (электронный обмен в системе NO<sub>2</sub><sup>•</sup>—NO<sub>2</sub><sup>-</sup> протекает относительно медленно). Образование КР при действии тетраоксида азота на ароматические соединения с высокими восстановительными свойствами может быть объяснено [64] окислением ArH катионом нитрозония, возникающим в результате изомеризации N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в нитрозилнитратную форму.

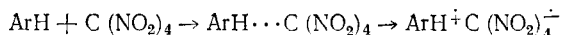
Зависимость состава продуктов реакции от отношения реагент : субстрат, аналогичная рассмотренной выше, имеет место также при нитровании азотной кислотой фенотиазина [28, 29], N-метилфеноксазина [22] и, вероятно, N,N-диметиланилина [22].

## VI. НИТРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕТРАНИТРОМЕТАНОМ И НИТРАТАМИ МЕТАЛЛОВ

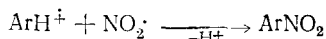
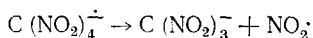
### 1. Термическое нитрование тетранитрометаном

Тетранитрометан (ТНМ) является мягким нитрующим агентом [180] и окислителем умеренной силы (средство к электрону 1,3 эВ [180], потенциал электрохимического восстановления в метаноле 0,7 В [181], расчетное значение окислительно-восстановительного потенциала в воде 0,9 В относительно нормального водородного электрода [182]).

Взаимодействие ароматических соединений с ТНМ, по всей вероятности, начинается с переноса электрона от субстрата к реагенту внутри КПЗ ArH...ТНМ:



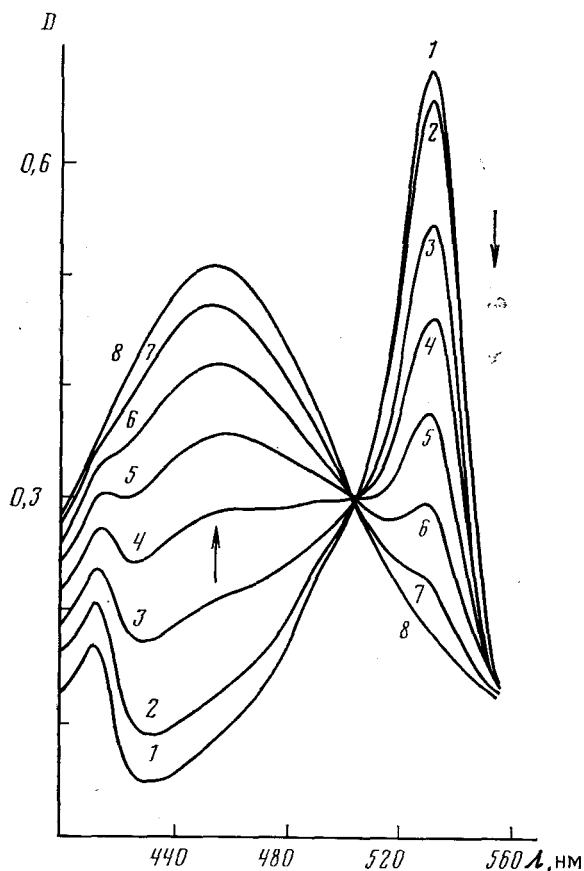
Распад образующегося анион-радикала ТНМ приводит к двуокиси азота [180], вступающей далее в реакции с КР и избыточным субстратом:



Лимитирующей стадией нитрования может быть как перенос электрона, так и превращение КР в нитропродукт. Последний вариант наиболее благоприятен для доказательства механизма реакции и реализуется в случае наименее активных КР.

Пример реакции, в которой перенос электрона не является лимитирующей стадией,—нитрование N-метилфеноксазина (VIII) [22, 26]. В этой реакции исходное ароматическое соединение быстро и с высоким выходом окисляется до КР, который далее сравнительно медленно переходит в 3-нитро-N-метилфеноксазин (IX).

На рисунке приведены спектры системы (VIII) — ТНМ в видимой области, показывающие процесс превращения КР в нитросоединение. Наличием изобестической точки подтверждается вывод о том, что КР лежит на координате нитрования. Нитросоединение (IX) может быть также получено обработкой заведомой соли катион-радикала (VIII<sup>+</sup>) двуокисью азота или ТНМ [22].

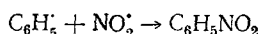
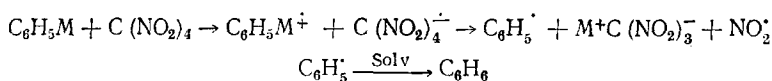


Электронные спектры поглощения, описывающие превращение КР N-метилфеноксазина в 3-нитро-N-метилфеноксазин при нитровании N-метилфеноксазина ТНМ в 97%-ной уксусной кислоте [22]. Полосы поглощения с  $\lambda_{\text{max}}$  при 412 и 533 нм принадлежат КР, при 450 нм — нитропроизводному. Исходные концентрации реагента и субстрата равны  $5 \cdot 10^{-3}$  и  $5 \cdot 10^{-4}$  М соответственно; толщина кюветы  $l=0,1$  см. Спектры сняты: 1 — через 1 мин после смешения исходных растворов, 2 — через 2,5 мин, 3 — через 21 мин, 4 — через 51 мин, 5 — через 1 ч 27 мин, 6 — через 2 ч 7 мин, 7 — через 2 ч 54 мин, 8 — через 3 ч 53 мин.

Следует отметить, что реакция оксазина (VIII) с ТНМ является первым примером нитрования, для которого получены прямые доказательства промежуточного образования КР субстрата и показано, что такой путь нитрования является основным.

Окислительно-восстановительную природу имеют и реакции ТНМ с фенильными производными магния, олова и ртути, однако в этом случае ароматические соединения нитрованию практически не подвергаются. Основным продуктом этих реакций является бензол [183, 184]. Данный факт объясняется специфическими свойствами металлоргани-

ческих КР, а именно, их способностью легко фрагментироваться с образованием нейтральных свободных радикалов [183, 184]. Фрагментация происходит так быстро, что КР не успевают рекомбинировать с двуокисью азота:

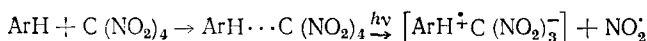


$\text{M} = \text{C}_6\text{H}_5\text{Mg}, \text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}, (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}; \text{Solv} — \text{растворитель}$

Низкий выход нитробензола говорит о малой вероятности рекомбинации радикалов  $\text{C}_6\text{H}_5^\cdot$  и  $\text{NO}_2^\cdot$  в растворах [183, 184].

## 2. Фотохимическое нитрование тетранитрометаном

В обычных условиях ТНМ не реагирует с трудноокисляющимися ароматическими соединениями, такими как бензол, нафталин и т. п., или же реагирует с ними очень медленно [185]. Однако он легко образует с этими соединениями комплексы с переносом заряда, облучение которых светом с длиной волны в полосе переноса заряда приводит к переносу электрона [186]:



Можно ожидать поэтому, что нитрование малореакционноспособных ArH будет ускоряться на свету. Как показано на примере N-этилкарбазола [187], такое влияние света действительно имеет место.

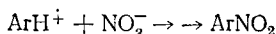
Фотохимическое нитрование антрацена ТНМ приводит к 9-нитроантрацену, что объяснено рекомбинацией 9-антрильного свободного радикала с  $\text{NO}_2^\cdot$  [188]. Не исключено, однако, что в образовании нитропроизводного наряду с двуокисью азота принимает участие КР антрацена, образование которого в ходе реакции, в отличие от 9-антрильного радикала, не вызывает сомнений [188].

## 3. Нитрование нитратами металлов

Среди всех нитратов металлов наиболее сильными нитрующими агентами являются соли с выраженными окислительными свойствами [189—196], такие как нитрат титана(IV), циркония(IV), железа(III), меди(II), церийаммонийнитрат. Некоторые из этих солей настолько сильные окислители, что при обычных условиях окисляют даже алканы [193] и воду [195].

Исследование нитрования ароматических соединений нитратом титана(IV) привело к выводу, что в реакцию вступает непосредственно азотнокислая соль [191]. В сопоставимых условиях безводные нитраты металлов могут превосходить по нитрующей силе азотную кислоту [191, 192]. Эти факты показывают, что нитрование нитратами металлов может протекать по особому механизму, а не обязательно по тривиальному пути, включающему гидролиз соли.

Согласно недавно предложенному механизму [197], при нитровании аренов церийаммонийнитратом [192] в качестве активной частицы выступает катион нитрония, образующийся при взаимодействии исходных соединений. Наряду с нитрованием отмечается также окисление аренов до КР катионом церия(IV) [198], которое рассматривается как побочный процесс [197]. Однако вопрос о роли КР в таких превращениях и, тем более, в нитровании нитратами металлов вообще не является столь простым, поскольку существует возможность образования нитропродуктов из КР при их взаимодействии с нитрат-анионами:



Такая схема нитрования была предложена в работе [199], в кото-

рой исследовалось нитрование N-метилфеноксазина (VIII). Нагревание этого соединения в пропанолe с нитратом железа(III) или меди(II) приводит с хорошим выходом к 3-нитропроизводному (IX). На холоду наблюдается образование КР феноксазина. Заведомая соль катион-радикала ( $\text{VIII}^+\text{ClO}_4^-$ ) при кипячении в пропанолe с нитратом тетрапропиламмония или нитратом калия также образует нитросоединение (IX).

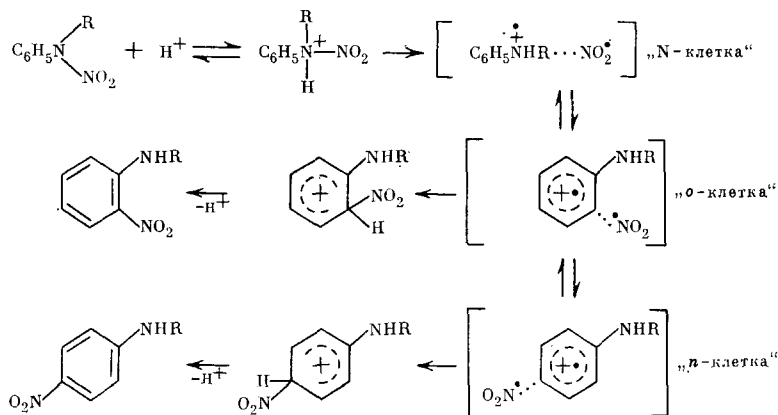
Ряд фактов косвенно свидетельствует о том, что такой путь нитрования возможен и для других ароматических соединений. Например, показано, что одноэлектронное окисление бензола трифторацетатом кобальта(III) в присутствии нитрата калия приводит к нитробензолу [200]. Электрохимическое окисление антрацена на фоне нитрата тетрабутиламмония при потенциале, соответствующем окислению антрацена до КР, дает смесь 9-нитро-, 9,10-динитро- и 4,9-динитроантрацена [201]. В этих условиях фон окисляется лишь при значительно более высоком потенциале.

Хотя механизм превращения КР в нитросоединения при взаимодействии с  $\text{NO}_3^-$  пока не ясен, сам факт существования таких реакций не вызывает сомнений. Одна из них описана в работе [202], где при исследовании действия нуклеофилов на КР дибензо-*n*-диоксина показано, что обработка хлорной кислотой соли этого КР нитратом калия приводит к 2-нитродибензо-*n*-диоксину. В отличие от КР дибензо-*n*-диоксина, близкий по строению КР тиантрена реагирует с нитрат-анионом с образованием S-окиси тиантрена [203].

По особому механизму протекает нитрование ароматических соединений нитратом палладия, на что указывает необычно высокий уровень *m*-замещения при нитровании толуола и хлорбензола этим реагентом [204]. Парциальные факторы скоростей атаки толуола  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  составляют: 0,3 (*o*), 1,3 (*m*) и 3,0 (*n*). К этим значениям близки парциальные факторы скоростей палладирования толуола солями двухвалентного палладия [205]: 0,28—0,95 (*o*), 1,44—1,87 (*m*) и 1,64—4,47 (*n*). Логично предположить, что нитрование ароматических субстратов нитратом палладия включает промежуточное образование палладийорганических соединений.

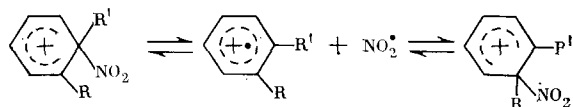
## VII. ИОН-РАДИКАЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ НИТРАМИНОВОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ И ИЗОМЕРИЗАЦИЯ НИТРОАРЕНОНИЕВЫХ КАТИОНОВ

В работах [206—209] обоснован ион-радикальный механизм нитраминовой перегруппировки, включающий гомолиз протонированной формы нитрамина с образованием КР амина и двуокиси азота с дальнейшей рекомбинацией этих радикалов:



В пользу такого механизма свидетельствует наблюдение эффекта химической поляризации ядер в одной из реакций рассматриваемого типа [210], а также данные измерений кинетических изотопных эффектов  $\text{N}^{15}/\text{N}^{14}$  и  $\text{C}^{14}/\text{C}^{12}$  [211].

Изомеризация нитроарениевых катионов  $\text{ArRNO}_2^+$  со сдвигом нитрогруппы по периметру ароматического кольца обычно представляет собой внутримолекулярный процесс [132]. Однако не исключено, что в некоторых случаях она может протекать по ион-радикальному пути, сходному с механизмом нитраминной перегруппировки [60]:



С точки зрения термодинамики гомолиз нитроарениевых катионов предпочтительнее альтернативного пути их диссоциации на  $\text{ArH}$  и  $\text{NO}_2^+$  в тех случаях, когда  $\text{ArH}$  имеют достаточно низкие потенциалы ионизации. Этот вывод основан на результатах расчета величин  $\Delta G_0$ , отвечающих переносу электрона от различных ароматических соединений к катиону нитрония [115]. В пользу возможности ион-радикального пути изомеризации нитроарениевых катионов свидетельствуют данные об их способности к гомолизу [212]. Однако пока не ясно, может ли такой путь реакции быть основным.

\*       \*

\*

Таким образом, исследования последних лет показывают, что представления об электрофильном нитровании как о чисто гетеролитическом процессе не могут больше претендовать на универсальность. Появляется все больше фактов, не укладывающихся в рамки этих представлений и указывающих на то, что важную роль в протекании нитрования могут играть радикальные частицы, такие как катион-радикалы и двуокись азота. В то же время эти факты не противоречат классическому механизму нитрования в том, что касается роли  $\sigma$ -комплексов как непосредственных предшественников нитропроизводных. В практическом отношении весьма существенно, что свободные радикалы служат источником не только нитропродуктов, но также (в силу своей высокой реакционной способности) различных побочных продуктов.

Нетрудно заметить, что наблюдающаяся эволюция представлений о механизме нитрования является частным проявлением более общей тенденции к некоторому разграничению понятий гетеролитического и электрофильного (нуклеофильного) замещения. Она привела к тому, что принадлежность реакции к электрофильному (нуклеофильному) замещению уже больше не является основанием для ее автоматического зачисления в разряд гетеролитических. В области реакций нуклеофильного ароматического замещения это, в частности, нашло отражение в установлении механизма радикально-нуклеофильного замещения  $S_{\text{RN}}1$ .

Исследования по выявлению роли электронного переноса в нитровании, конечно, еще далеки от завершения. Можно полагать, что они приведут в конечном счете к выработке четких экспериментальных критериев ион-радикального механизма и дадут ответ на вопрос о его удельном весе в общей совокупности реакций ароматического нитрования.

За время подготовки статьи к опубликованию появился ряд новых работ, касающихся роли окислительно-восстановительной стадии в реакциях нитрования, в частности, монография [213] и обзор [214], которые содержат разделы, посвященные этим реакциям. В работе [215] показано, что региоселективность нитрования нафталина азотной кислотой в трифторуксусной кислоте, выражаемая соотношением образующихся мононитронафталинов  $\alpha : \beta$ , существенно зависит от температуры и при ее понижении достигает величин, характерных для рекомбинации димерного катион-радикала нафталина с двуокисью азота. Данный

факт, а также обнаружение в системе  $C_{10}H_8-HNO_3-CF_3COOH$  указанного выше катион-радикала интерпретированы как указание на ион-радикальный механизм нитрования нафталина.

Сложные окислительные превращения, протекающие при взаимодействии ряда соединений дигидропиридинового ряда с азотной кислотой, объяснены окислением этих соединений до катион-радикалов и рекомбинацией катион-радикалов с двуокисью азота по атому кислорода последней [216].

Обсуждена схема нитрования ароматических соединений тетраокисью азота, начальной стадией которой служит гетеролиз  $N_2O_4$  с образованием катиона нитрозония [217]. Другие пути нитрования этим реагентом, как можно полагать, включают его гомолиз до двуокиси азота. Последняя может окислять ароматические субстраты до катион-радикалов [218, 219], которые, как уже отмечалось, способны под действием  $NO_2^+$  превращаться в нитросоединения. Импульсными методами показано [218, 219], что электронный перенос от  $N,N,N',N'$ -тетраметилбензидина,  $N$ -метилфенотиазина и метазиновой кислоты к  $NO_2^+$  в полярных средах протекает весьма быстро: соответствующие константы скоростей имеют величину порядка  $10^7-10^8$  л/моль·с. По имеющимся данным [178], возможна также свободнорадикальная атака ароматических субстратов двуокисью азота, характеризующаяся низкой позиционной селективностью и также приводящая к нитропроизводным.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Билевич К. А., Охлобыстин О. Ю.//Успехи химии. 1968. Т. 37. С. 2162.
2. Ebersson L.//Adv. Phys. Org. Chem. 1982. V. 18. P. 79.
3. Рейнгард В., Гоффман В.//Механизмы химических реакций. М.: Химия. 1979. С. 22.
4. Kenner J.//Nature. 1945. V. 156. P. 369.
5. Weiss J.//Trans. Faraday Soc. 1946. V. 42. P. 116.
6. Horner L., Hubbenett F.//Lieb. Ann. Chem. 1953. B. 579. S. 193.
7. Nagakura S., Tanaka J.//J. Chem. Phys. 1954. V. 22. P. 563.
8. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973.
9. Охлобыстин О. Ю.//Перенос электрона в органических реакциях. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1974. С. 91.
10. Коптюг В. А.//Аренониевые ионы (Строение, реакционная способность). Новосибирск: Наука, 1975. С. 153.
11. Коптюг В. А.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1976. Т. 21. С. 247.
12. Тодрес Э. В.//Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 260.
13. Белецкая И. П.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1979. Т. 24. С. 148.
14. Бельный Л. И., Гулять В. П.//Химия гетероцикл. соединений. 1981. С. 723.
15. Походенко В. Д., Дягтярев Л. С., Кошечко В. Г., Куц В. С.//Проблемы химии свободных радикалов. Киев: Наук. Думка, 1984. С. 146.
16. Пожарский А. Ф.//Теоретические основы химии гетероциклов. М.: Химия, 1985. С. 172.
17. Suzuki H.//Synthesis. 1972. P. 217.
18. Морковник А. С., Добаева Н. М., Охлобыстин О. Ю., Бессонов В. В.//Журн. неорг. химии. 1981. Т. 17. С. 2618.
19. Походенко В. Д., Хиженый В. А., Кошечко В. Г., Шкретий О. И.//Там же. 1975. Т. 11. С. 1873.
20. Морковник А. С., Добаева Н. М., Панов В. Б., Охлобыстин О. Ю.//Докл. АН СССР. 1980. Т. 251. С. 125.
21. Кошечко В. Г., Иноземцев А. Н., Походенко В. Д.//Журн. орган. химии. 1981. Т. 17. С. 2608.
22. Добаева Н. М. Дис. ... канд. хим. наук. Ростов-на-Дону: Ростовский госуд. ун-т, 1982.
23. Морковник А. С., Добаева Н. М., Белинский Е. Ю., Охлобыстин О. Ю.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1981. Т. 26. С. 461.
24. Tomita M., Ueda S.//Tetrahedron Letters. 1963. P. 1189.
25. Морковник А. С., Белинский Е. Ю., Добаева Н. М., Охлобыстин О. Ю.//Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. С. 378.
26. Морковник А. С., Добаева Н. М., Охлобыстин О. Ю.//Химия гетероцикл. соединений. 1983. С. 122.
27. Морковник А. С., Панов В. Б., Елисевиц Д. М., Межеричкий В. В.//Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. С. 1984.
28. Морковник А. С., Добаева Н. М., Охлобыстин О. Ю.//Химия гетероцикл. соединений. 1980. С. 1135.
29. Морковник А. С., Добаева Н. М., Охлобыстин О. Ю.//Там же. 1981. С. 1214.

30. *Shested K., Holcman J.*//Nucleonika. 1979. V. 24. P. 941.
31. *Giffney J. C., Ridd J. H.*//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1979. P. 618.
32. *Бушмелев В. А., Контогос В. А.*//Журн. орган. химии. 1969. Т. 5. С. 703.
33. *Fischer A., Greig C. C.*//Canad. J. Chem. 1978. V. 56. P. 1063.
34. *Njissi M. M., Koharski D. P., Puar M. S., McPhail A. T.*//J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 3345.
35. *Crossley A. M., Hampshire C. H.*//J. Chem. Soc. 1911. P. 721.
36. *Puskas I., Fields E. K.*//J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 589.
37. *Puskas I., Fields E. K.*//Ibid. 1967. V. 32. P. 3924.
38. *Baker W., Barton J. W., McOmie J. F. W.*//J. Chem. Soc. 1958. P. 2666.
39. *Marquis R.*//Ann. chim. phys. 1905. V. 4. P. 196.
40. *Морковник А. С.*//Журн. общ. химии. 1982. Т. 52. С. 1877.
41. *Hodgson H., Turner G.*//J. Chem. Soc. 1942. P. 584.
42. *Hornback J. M., Gossage H. E.*//J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 541.
43. *Голубева Г. А., Портнов Ю. Н., Кост А. Н. и др.*//Химия гетероцикл. соединений. 1978. С. 1377.
44. *Fujimoto M., Sato T., Hata K.*//Bull. Chem. Soc. Japan. 1967. V. 40. P. 600.
45. *Allinger N. L., Gorden B. J., Hu S., Ford R. A.*//J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 2272.
46. *Sato T., Torizuka K.*//J. Chem. Soc. Perkin Trans II. 1978. P. 1199.
47. *Sato T., Torizuka K.*//Ibid. 1980. P. 561.
48. *Torizuka K., Sato T.*//Bull. Chem. Soc. Japan. 1980. V. 53. P. 2411.
49. *Griffin R. W., Coburn R. A.*//J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 3956.
50. *Морковник А. С., Охлобыстин О. Ю.*//Химия гетероцикл. соединений. 1980. С. 1011.
51. *Eberson L., Radner F.*//Acta Chem. Scand. 1980. V. B34. P. 739.
52. *Eberson L., Radner F.*//Ibid. 1985. V. B39. P. 357.
53. *Grodowski M., Latowski T.*//Tetrahedron. 1974. V. 30. P. 767.
54. *Bartle M. G., Mackie R. K., Tedder J. M.*//Chem. Commun. 1974. P. 271.
55. *Нефедов В. А., Тарыгина Л. К.*//Журн. орган. химии. 1976. Т. 12. С. 2012.
56. *Ito S., Saito I., Matsuura T.*//Tetrahedron Letters. 1979. P. 4067.
57. *Bin Din L., Meth-Cohn O., Walshe N. D. A.*//Ibid. 1979. P. 4783.
58. *Нефедов В. А., Тарыгина Л. К., Крючкова Л. В., Рябокобылко Ю. С.*//Журн. орган. химии. 1981. Т. 17. С. 570.
59. *Effenberger F., Stohrer W. D., Steinbach A.*//Angew. Chem. 1969. B. 81. S. 261.
60. *Perrin C. L.*//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 5516.
61. *Draper M. L., Ridd J. H.*//Chem. Commun. 1978. P. 445.
62. *Eberson L., Jonsson L., Radner F.*//Acta Chem. Scand. 1978. V. B32. P. 749.
63. *Морковник А. С., Белинский Е. Ю., Охлобыстин О. Ю.*//Журн. орган. химии. 1979. Т. 15. С. 1565.
64. *Radner F.* Doct. Diss. Lund: Lund University, 1985. P. 12.
65. *Gilbert B. C., Hanson P., Norman R. O. C., Sutcliffe B. T.*//Chem. Commun. 1966. P. 161.
66. *Gschwind R., Haselbach E.*//Helv. Chim. Acta. 1979. V. 62. P. 941.
67. *Delcourt M. O., Rossi M.*//J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 3233.
68. *Титов В. Е.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев: Ин-т физической химии АН УССР, 1985.
69. *Schmitt R. J., Ross D. S., Buttrill S. E.*//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 5265.
70. *Schmitt R. J., Ross D. S., Buttrill S. E.*//Ibid. 1984. V. 106. P. 926.
71. *Laurent E., Raunijar G., Thomalla M.*//Bull. Soc. chim. France. 1984. P. 78.
72. *Pedersen E. B., Petersen T. E., Torssell K., Lawesson S. O.*//Tetrahedron. 1973. V. 29. P. 579.
73. *Epiotis N. D.*//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 3188.
74. *Fukuzumi S., Kochi J. K.*//Ibid. 1981. V. 103. P. 7240.
75. *Руденко А. П., Зарубин М. Я., Аверьянов С. Ф., Баршева С. Ф.*//Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. С. 117.
76. *Ingold C. K.*//J. Chem. Soc. 1925. V. 127. P. 513.
77. *Cauquis G., Genies M., Lemaire H. et al.*//J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 4642.
78. *Komatsu T., Lund A., Kinell P. O.*//J. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 1721.
79. *Dixon W. T., Murphy D.*//J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1976. P. 1823.
80. *Ильсов А. В., Каргин Ю. М., Морозова И. Д.*//Спектры ЭПР органических нон-радикалов. М.: Наука, 1980. С. 125.
81. *Latta B. M., Taft R. W.*//J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 5172.
82. *Michter W., Pattinson S.*//Ber. 1881. B. 14. S. 2161.
83. *Smejtek R., Honzl J., Metalova V.*//Coll. Czech. Chem. Commun. 1965. V. 30. P. 3875.
84. *Herz R.*//Ber. 1890. B. 23. S. 2539.
85. *Bauer E., Hausermann C.*//Ibid. 1898. B. 31. S. 2987.
86. *Дональдсон Н.*//Химия и технология соединений нафталинового ряда. М.: ГНТИХЛ, 1963. С. 195.
87. *Хедвиг П.*//Прикладная квантовая химия. М.: Мир, 1977. С. 453.
88. *Dimroth O.*//Ber. 1901. B. 34. S. 219.
89. *Vincow G.*//Ion-Radicals/Ed. Kajer E. T., Kevan L. N. Y.: Wiley, 1968. P. 154, 155.
90. *Bavin P. M. G., Dewar M. J. S.*//J. Chem. Soc. 1956. P. 164.
91. *Lewis I. C., Singer L. S.*//J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 2712.
92. *Dewar M. J. S., Mole T.*//J. Chem. Soc. 1956. P. 1441.
93. *Anderson A. G., Nelson J. A., Tazuma J. J.*//J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 4980.
94. *Dessau R. M., Shih S.*//J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 3169.
95. *Carrington A., Santos-Veiga J. D.*//Mol. Phys. 1962. V. 5. P. 285.



96. Пакетт Л. Основы современной химии гетероциклических соединений. М.: Мир, 1971.
97. Shiolani M., Nagata Y., Tasaki M., Sohma J., Shida T.//J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 1170.
98. Tomita M.//J. Pharm. Soc. Japan. 1935. V. 55. P. 1060.
99. Bodea S., Raileanu M.//Studii cercetari chim. 1957. V. 8. P. 303.
100. Ridd J. H., Scriven E. F.//Chem. Commun. 1972. P. 641.
101. Banthorpe D. V., Huges E. D., Williams D. L. H.//J. Chem. Soc. 1964. P. 5349.
102. Бур Дж. Г.//Химия нитро- и нитрозогрупп. М.: Мир, 1972. Т. 1. С. 211.
103. Blyt J., Hofmann A.//Ann. Chem. 1845. B. 53. S. 289.
104. Перекалин В. В., Сонова А. С.//Непределённые нитросоединения. М.—Л.: Химия, 1966. С. 67.
105. Ниберг К.//Электрохимия органических соединений. М.: Мир, 1976. С. 509.
106. Steckhan E.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 3526.
107. Hemly R. J., Dinur U., Vaida V., Karplus M.//Ibid. 1985. V. 107. P. 836.
108. Пальм В. А.//Введение в теоретическую органическую химию. М.: Высш. шк., 1974. С. 336.
109. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону/Под ред. Кондратьева В. Н. М.: Наука, 1974. С. 278.
110. Ausloos P., Lias S. G.//Int. J. Chem. Kinetics. 1978. V. 10. P. 657.
111. Benezra S. A., Hoffman M. K., Bursey M. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 7501.
112. Takabe T., Takenaka K., Yamagushi K., Fueno T.//Chem. Phys. Letters. 1976. V. 44. P. 65.
113. Горб Л. Г., Абронин И. А., Корсунов В. А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 1079.
114. Bontempelli G., Mazzochin G. A., Magno F.//J. Electroanal. Chem. 1974. V. 55. P. 91.
115. Ebersson L., Radner F.//Acta Chem. Scand. 1984. V. 38B. P. 861.
116. Cauquis G., Serve D.//Compt. rend. 1968. V. 267C. P. 460.
117. Coombes R. G., Moodie R. B., Schofield K.//J. Chem. Soc. B. 1968. P. 800.
118. Коптюг В. А., Рогожникова О. Ю., Деница А. Н.//Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. С. 1129.
119. Suzuki H., Ogawa T.//VII IUPAC Conf. Phys. Org. Chem. Auckland, 1984. Conf. Programme and Abstracts. P. 1.
120. Jagannadham V., Steenken S.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 6542.
121. Beletskaja I. P., Rykov S. P., Buchachenko A. L.//Org. Magn. Res. Spec. Suppl. 1973. V. 5. P. 579.
122. Clemens A. H., Ridd J. H., Sandall J. P. B.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1984. P. 1659.
123. Ciaccio L. L., Markus R. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 1838.
124. Hunziker E., Penton J. R., Zollinger H.//Helv. Chim. Acta. 1971. V. 54. P. 2043.
125. Ross D. S., Kuhlmann K. F., Malhotra R.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 4299.
126. Децина А. Н., Коптюг В. А.//Журн. орган. химии. 1972. Т. 8. С. 2215.
127. Olah G. A., Lin H. C., Mo Y. K.//J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 3667.
128. Мозуленко Л. М., Резвухин А. И., Коптюг В. А.//Журн. орган. химии. 1972. Т. 8. С. 2531.
129. Остафьевская Л. А., Децина А. Н., Маматюк В. И., Исаев И. С., Коптюг В. А.//Там же. 1974. Т. 10. С. 2374.
130. Локтев В. Ф., Корчагина Д. В., Шубин В. Г.//Изв. СО АН СССР. 1980. Вып. 6. С. 86.
131. Helsby P., Ridd J. H.//Chem. Commun. 1980. P. 926.
132. Коптюг В. А. Аренониеиевые ионы. Новосибирск: Наука, 1983.
133. Калинин К. К., Светличный В. М., Антонов Н. Г., Котон М. М.//Докл. АН СССР. 1978. Т. 241. С. 849.
134. Калинин К. К., Котон М. М., Антонов Н. Г. и др.//Там же. 1979. Т. 244. С. 400.
135. Kalnins K. K.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1981. V. 77. P. 227.
136. Kalnins K. K.//Chem. Phys. Letters. 1981. V. 79. P. 427.
137. Egava K., Nakashima N., Mataga N., Yamanaka C.//Ibid. 1971. V. 8. P. 108.
138. Egava K., Nakashima N., Mataga N., Yamanaka C.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. V. 44. P. 3287.
139. Borisenko A. A., Nikulin A. V., Wolfe S., Zefirov N. S., Zuk N. Y.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 1074.
140. Fukuzumi S., Wong C. L., Kochi J. K.//Ibid. 1980. V. 102. P. 2928.
141. Olah G. A., Gupta B. G. B., Narang S. C.//Ibid. 1979. V. 101. P. 5317.
142. Морковник А. С.//Химия гетероцикл. соединений. 1985. С. 274.
143. Bunton C. A., Hughes E. G., Ingold C. K. et al.//J. Chem. Soc. 1950. P. 2628.
144. Al-Omran F., Ridd J. H.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1981. P. 518.
145. Al-Omran F., Ridd J. H.//Ibid. 1983. P. 1185.
146. Challis B. C., Lawson A. J.//J. Chem. Soc. B. 1971. P. 770.
147. Ross D. S., Hum G. P., Blucher W. G.//Chem. Commun. 1980. P. 532.
148. Ross D. S., Moran K. D., Malhotra R.//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 2118.
149. Main L., Moodie R. B., Schofield K.//Chem. Commun. 1982. P. 48.
150. Bandler B. K., Shine H. J.//J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 561.
151. Морковник А. С., Добаева Н. М., Охлобыстин О. Ю.//Химия гетероцикл. соединений. 1981. С. 845.
152. Морковник А. С., Добаева Н. М., Левкович М. М. и др.//Тезисы докл. VI Всесоюз.

- симп. по комплексам с переносом заряда и нон-радикальным солям. Черноголовка. 1984. С. 157.
153. Морковник А. С., Охлобыстин О. Ю.//Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. С. 692.
  154. Allan Z. J., Podstata J., Snobl D., Jakovski J.//Coll. Czech. Chem. Commun. 1967. V. 32. P. 1449.
  155. Теддер Дж. М.//Химия синтетических красителей. Л.: Химия, 1974. Т. 3. С. 1881.
  156. Richardson T. J., Bartlett N.//Chem. Commun. 1974. P. 427.
  157. Lias S. J., Ausloos P.//J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 4831.
  158. Reents W. D., Freiser B. S.//Ibid. 1980. V. 102. P. 271.
  159. Turney T. A., Wright G. A.//J. Chem. Soc. 1958. P. 2415.
  160. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону/Под ред. Кондратьева В. Н. М.: Наука, 1974. С. 327.
  161. Бердников В. М., Бажин Н. М.//Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. С. 712.
  162. Морковник А. С., Охлобыстин О. Ю.//Новое в химии азотистых гетероциклов. Рига: Зинатне, 1979. Т. 2. С. 190.
  163. Singer K., Vamplev P. A.//J. Chem. Soc. 1956. P. 3971.
  164. Schmid G., Kirchel G.//Ber. Bunsenges. phys. Chem. 1964. B. 68. S. 677.
  165. Морковник А. С., Добаева Н. М., Охлобыстин О. Ю.//Тез. докл. III Всесоюз. симп. по органическому синтезу. М.: ИОХ АН СССР, 1981. С. 5.
  166. Abel E., Schmidt H.//Z. phys. Chem. 1928. B. 134B. S. 279.
  167. Catra G., Pigford R. L.//Ind. and Eng. Chem. Fundam. 329; РЖХим. 1984. 4Б4069.
  168. Friend K. E., Ohnesorge W. E.//J. Org. Chem. 1963. V. 28. P. 2435.
  169. Parker V. D.//Acta Chem. Scand. 1970. V. 24. P. 2757.
  170. Rindone B., Scolastico C.//J. Chem. Soc. B. 1971. P. 2238.
  171. Prior W. A., Gleicher G. J., Cosgrove J. P., Church D. F.//J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 5189.
  172. Epstein I. P., Kustin K., Warschaw I. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 3751.
  173. Challis B. C., Higgins R. J., Lawson A. J.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1972. P. 1831.
  174. Ridd J. H., Sandall J. P. B.//Chem. Commun. 1981. P. 402.
  175. Clemens A. H., Ridd J. H., Sandall J. P. B.//Ibid. 1983. P. 343.
  176. Clemens A. H., Ridd J. H., Sandall J. P. B.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1984. P. 1667.
  177. Clemens A. H., Ridd J. H., Sandall J. P. B.//Ibid. 1985. P. 1227.
  178. Ebersson L., Radner F.//Acta Chem. Scand. 1985. V. B39. P. 343.
  179. Milligan B.//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 1495.
  180. Алтухов К. В., Перекалин В. В.//Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 2050.
  181. Петросян В. А., Словецкий В. И., Майрановский С. Г., Файнзильберг А. А.//Электрохимия. 1970. Т. 6. С. 1595.
  182. Бердников В. М., Терентьева Л. А., Журавлева О. С.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 2655.
  183. Шевелев С. А., Колесников Р. В., Белецкая И. П.//Журн. орган. химии. 1974. Т. 9. С. 1793.
  184. Шевелев С. А., Колесников Р. В., Файнзильберг А. А., Белецкая И. П.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. С. 1368.
  185. Chaudhuri J. N.//J. Chem. Soc. 1959. P. 3085.
  186. Холмогоров В. Е., Городынский В. А.//Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. С. 63.
  187. Ples D. H., Ledwith A.//Chem. Commun. 1969. P. 364.
  188. Максютов Е. М., Лесенко И. А., Сергеев Г. Б., Словецкий В. И.//Вестник МГУ. Сер. хим. 1980. Т. 21. С. 262.
  189. Amos D. W., Baines D. A., Flewett G. W.//Tetrahedron Letters. 1973. P. 3191.
  190. Coombes R. J., Russell L. W.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1974. P. 1751.
  191. Coombes R. J., Russell L. W.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1974. P. 830.
  192. Никушин Г. И., Каплан Е. П., Капустина Н. И.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. С. 1434.
  193. Field B. O., Hardi C. J.//J. Chem. Soc. 1963. P. 5278.
  194. Field B. O., Hardi C. J.//Ibid. 1964. P. 4428.
  195. Fereday R. J., Logan N.//Chem. Commun. 1968. P. 271.
  196. Addison C. C., Hathaway B. J.//J. Chem. Soc. 1958. P. 3099.
  197. Dinckturck S., Ridd J. H.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1982. P. 965.
  198. Dinckturck S., Ridd J. H.//Ibid. 1982. P. 961.
  199. Морковник А. С., Охлобыстин О. Ю.//Химия гетероцикл. соединений. 1981. С. 123.
  200. Kurz M. E., Hage W. G.//J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 4080.
  201. Эберсон Л.//Электрохимия органических соединений. М.: Мир, 1976. С. 560.
  202. Shine H. J., Shade L. R.//J. Heterocycl. Chem. 1974. V. 11. P. 139.
  203. Pemberton J. E., Evans J. E.//J. Phys. Chem. 1979. V. 83. P. 2696.
  204. Norman R. O. C., Parr W. J. E., Thomas C. B.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1974. P. 369.
  205. Кожевников И. В.//Докл. АН СССР. 1980. Т. 252. С. 915.
  206. White W. N., Klink J. R., Lazdins D. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. P. 2024.
  207. White W. N., White H. S.//J. Org. Chem. 1970. V. 35. P. 1803.
  208. White W. N., Goulden J. T.//Ibid. 1970. V. 35. P. 2759.
  209. White W. N., White H. S.//Ibid. 1976. V. 41. P. 3166.
  210. Ridd J. H., Sandall J. P. B.//Chem. Commun. 1982. P. 261.
  211. Shine H. J., Zygmunt J., Brownawell M. L., Filippo J. S.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 3610.

- 212. *Helsby P., Ridd J. H.*//Chem. Commun. 1981. P. 825.
- 213. *Тодрес Э. В.*//Ион-радикалы в органическом синтезе. М.: Химия, 1986. С. 110.
- 214. *Todres Z. V.*//Tetrahedron. 1985. V. 41. P. 2771.
- 215. *Морковник А. С., Левкович М. М., Стеблецова В. Д. и др.*//Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 1663.
- 216. *Kurfurst A., Kuthan J.*//Coll. Czech. Chem. Commun. 1984. V. 49. P. 2620.
- 217. *Boughriet A., Fischer J.-C., Wartel M., Bremard C.*//Nouv. J. Chim. 1985. V. 9. P. 651.
- 218. *Forni L. G., Mora-Arellano V. O., Packer J. E., Willson R. L.*//J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1986. P. 1.
- 219. *Frank A. J., Grätzel M.*//Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 3834.

Научно-исследовательский институт  
физической и органической химии  
Ростовского государственного  
университета им. М. А. Суслова